



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-79590  
(P2001-79590A)

(43)公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 2 F 3/28

識別記号

Z A B

F I

C 0 2 F 3/28

ターム(参考)

Z A B Z 4 D 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-259594

(22)出願日 平成11年9月13日 (1999.9.13)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 橋本 美智子

東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝  
府中工場内

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外7名)

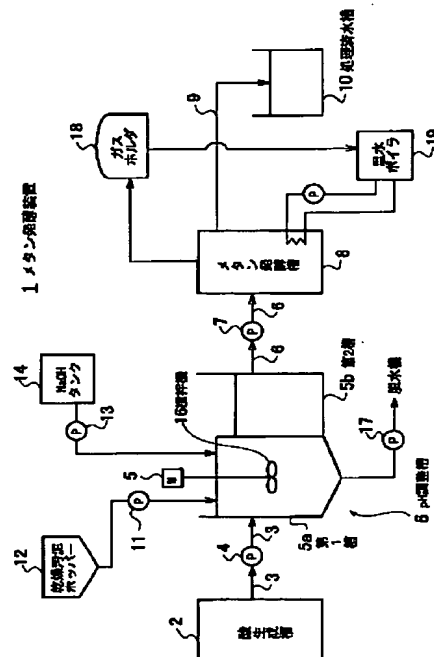
Fターム(参考) 4D040 AA01 AA31

(54)【発明の名称】 硫酸根含有有機廃水の処理方法および装置

(57)【要約】

【課題】 メタン発酵を伴う嫌気性生物処理に際して、メタン発酵の障害物質である硫化水素が生成されるのを未然に防止できる硫酸根含有有機廃水の処理方法を提供すること。

【解決手段】 メタン発酵槽8の前段に、硫酸還元反応処理で硫酸根含有有機廃水に硫化水素を発生させる酸生成槽2と、硫化水素が発生された硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、この形成した硫化物を沈殿除去するpH調整槽5と、を設けているので、メタン発酵槽8の前段で、硫酸根含有有機廃水中の硫酸イオンから生成される硫化水素を硫化物として沈殿除去することができる。よって、メタン発酵槽8において硫化水素を生成しないことが可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタン発酵を伴う嫌気性生物処理を硫酸根含有有機廃水に対して行う嫌気性生物処理工程と、前記嫌気性生物処理工程の前段に設けられ、前記硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、前記嫌気性生物処理工程でのメタン発酵に際して硫酸還元反応による硫化水素の生成を抑制する工程と、を備えたことを特徴とする硫酸根含有有機廃水の処理方法。

【請求項2】 硫酸根含有有機廃水をメタン発酵槽を含む廃水処理槽に供給し、この廃水処理槽にてメタン発酵を伴う嫌気性生物処理を前記硫酸根含有有機廃水に対して行う硫酸根含有有機廃水の処理装置において、硫酸還元反応処理で硫酸根含有有機廃水に硫化水素を発生させる酸生成槽と、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成させ、形成した硫化物を沈殿除去するpH調整槽と、を備えたことを特徴とする硫酸根含有有機廃水の処理装置。

【請求項3】 請求項2に記載の硫酸根含有有機廃水の処理装置において、前記pH調整槽は、硫化水素が発生された硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、この形成した硫化物を沈殿除去する第1槽と、この第1槽からの上澄み液を受け入れてメタン発酵槽へと供給する第2槽との二槽構造である、ことを特徴とする硫酸根含有有機廃水の処理装置。

【請求項4】 請求項2または3の何れかに記載の硫酸根含有有機廃水の処理装置において、前記硫化水素生成阻害剤は、下水処理場より排出される重金属を含む汚泥を含水率45%程度に乾燥したものである、ことを特徴とする硫酸根含有有機廃水の処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタン発酵を伴う嫌気性生物処理を硫酸根含有有機廃水に対して行う硫酸根含有有機廃水の処理方法および装置に係り、特に、メタン発酵を伴う嫌気性生物処理に際して、メタン発酵の障害物質である硫化水素が生成されるのを未然に防止できる硫酸根含有有機廃水の処理方法および装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】産業廃水や家庭廃水の下水汚泥などに含まれている有機物を嫌気性細菌の作用により、メタンや二酸化炭素に還元分解する処理法として、例えば特開平10-249383号公報に開示されているようなメタン発酵法が知られている。このメタン発酵法は、所要努

力が少なくて良いという利点を有するとともに、回収したガスを利用できるという特長を持ち、エネルギー再利用の観点からも注目されている。

【0003】このメタン発酵は、廃水中の多様な有機物を多種類の微生物が分解し、最終的に廃水中の多様な有機物がメタン生成菌によってメタンと二酸化炭素に分解されるものである。

【0004】廃水中には、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、亜硫酸イオン( $\text{SO}_3^{2-}$ )が含まれており、これらは嫌気性生物処理の過程で還元され、硫化物(硫黄化合物)が生成される。また、硫黄を含むアミノ酸の分解によっても硫化物が生成される。

【0005】硫化物は、硫酸塩<チオ硫酸塩<亜硫酸塩<硫化物の順にメタン生成菌(酢酸分解生成菌)に対する阻害作用が大きくなる。糖蜜発酵、皮なめし、石油精製、紙パルプなどの廃水処理においては、この硫化物が最も大きな障害となる。

【0006】下式に示すように、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ は、硫酸塩還元菌によって硫化物、主として硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )に還元される。

## 【0007】

【化1】 $4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^-$   
 硫酸塩還元菌にはメタン生成菌と同一の基質( $\text{H}_2$ 、 $\text{HAc}$ )を利用する種が存在し、エネルギー的にもメタン生成菌よりも有利である。またpH変化や温度変化に対しても抵抗力があるため、メタン生成菌より高活性を示し、硫化物を生成すると共にメタン生成量を減少させる。硫化物の阻害が現れる濃度は、可溶性硫化物濃度として100~300mg/L程度とされている。なお、 $\text{H}_2\text{S}$ は水中で下式のように解離するため、その阻害作用はpHに依存する。

## 【0008】

【化2】 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$

$\text{HS}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$

$\text{H}_2\text{S}$ は、酸性側では解離し難く、嫌気性生物処理において一般的であるpH8以下の領域では $\text{S}^{2-}$ まで解離しない。 $\text{H}_2\text{S}$ としての存在割合は、pH7.5で20%であるが、pH7.0になると50%に増大する。非解離の $\text{H}_2\text{S}$ は強い阻害作用を示し、50mg/lでも40%以上のメタン生成障害を示した例がある。これは、荷電していない分子の方が分子拡散によって細胞膜を通過しやすいためである。また、グラニュールに対する $\text{H}_2\text{S}$ の影響を最大メタン生成活性でみると、中性及びアルカリ性では100mg/lまで毒性が少ないものの、非解離率の大きい酸性域では毒性が強くなる。

【0009】なお、可溶性硫化物が阻害を示すが、溶解度積の小さい鉄(Fe)や重金属イオンにより沈殿生成した硫化水素( $\text{FeS}$ )は無害化されたものとなる。 $\text{H}_2\text{S}$ を除去する方法としては、Feを添加し、 $\text{FeS}$ と

して沈殿させる方法が考えられる。しかし、Feを添加する手法はコストが高く、FeSとして反応系内に蓄積する問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、廃水中に硫酸根が含有しているメタン発酵槽内に存在する硫酸還元菌によって、硫化水素が生成され、生成された硫化水素はメタン生成に対して強い阻害作用を示す。また、硫化水素は悪臭の原因となり、メタン発酵槽の後段には脱硫槽が必要であった。

【0011】本発明は上記の事情に鑑み、メタン発酵を伴う嫌気性生物処理に際して、メタン発酵の障害物質である硫化水素が生成されるのを未然に防止できる硫酸根含有有機廃水の処理方法および装置を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は、請求項1では、硫酸根含有有機廃水の処理方法であって、メタン発酵を伴う嫌気性生物処理を硫酸根含有有機廃水に対して行う嫌気性生物処理工程と、前記嫌気性生物処理工程の前段に設けられ、前記硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、前記嫌気性生物処理工程でのメタン発酵に際して硫酸還元反応による硫化水素の生成を抑制する工程とを備えたことを特徴としている。

【0013】請求項2では、硫酸根含有有機廃水をメタン発酵槽を含む廃水処理槽に供給し、この廃水処理槽にてメタン発酵を伴う嫌気性生物処理を前記硫酸根含有有機廃水に対して行う硫酸根含有有機廃水の処理装置において、硫酸還元反応処理で硫酸根含有有機廃水に硫化水素を発生させる酸生成槽と、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成させ、形成した硫化物を沈殿除去するpH調整槽と備えたことを特徴としている。

【0014】請求項3では、請求項2に記載の硫酸根含有有機廃水の処理装置において、前記pH調整槽は、硫化水素が発生された硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、この形成した硫化物を沈殿除去する第1槽と、この第1槽からの上澄み液を受け入れてメタン発酵槽へと供給する第2槽との二槽構造であることを特徴としている。

【0015】請求項4では、請求項2または3の何れかに記載の硫酸根含有有機廃水の処理装置において、前記硫化水素生成阻害剤は、下水処理場より排出される重金属を含む汚泥を含水率45%程度に乾燥したものであることを特徴としている。

【0016】含む汚泥を含水率45%程度に乾燥したものであることを特徴としている。

【0017】請求項1の発明によれば、嫌気性生物処理を行う工程に前段工程を設け、この前段工程にて硫化水

素生成阻害剤を添加して硫化物を形成し、この硫化物を沈殿除去することができるので、嫌気性生物処理を行う工程にて硫酸根含有有機廃水に硫酸還元反応によって硫化水素が生成されないようにすることが可能となる。

【0018】また、硫化水素は悪臭の原因となることから、従来においてメタン発酵槽の後段に必要とされていた脱硫塔が不要となり、インシヤルコスト及び脱硫剤のランニングコストがゼロとなる。

【0019】請求項2の発明によれば、酸生成槽に供給された硫酸根含有有機廃水から硫酸還元反応に伴って硫化水素が生成される。つまり、硫酸還元反応は酸生成槽でもメタン発酵槽と同様に硫酸還元菌が存在するので、硫酸還元反応は常に進行し、硫化水素が生成される。次に、pH調整槽において、硫化水素が発生された硫酸根含有有機廃水に硫化水素生成阻害剤を添加して溶出硫化物を形成し、この形成した硫化物を沈殿除去する。

【0020】このため、メタン発酵槽の前段で、硫酸根含有有機廃水中の硫酸イオンから生成される硫化水素を硫化物として沈殿除去することができる。よって、メタン発酵槽において硫化水素を生成しないことが可能となる。

【0021】請求項3の発明によれば、pH調整槽の第1槽で硫化物を沈殿除去した後、その第2槽で第1槽からの上澄み液を受け入れてメタン発酵槽へと供給することになるので、硫酸イオンを除去する精度が向上され、メタン発酵槽には硫酸イオンが可及的に消失された硫酸根含有有機廃水を供給できることになる。

【0022】請求項4の発明によれば、従来において主に肥料としての用途しかかった下水処理場で生じる余剰汚泥を含水率45%程度に乾燥したもの（以降、乾燥汚泥という）を、硫酸イオン除去用に再利用するので、需要より供給過剰で焼却処分が多いという現状に好適であり、焼却処分コストの低減に貢献できる。

【0023】ここで、硫化水素生成阻害剤とは、一般的には沈殿反応に用いる銅、亜鉛、鉛等の重金属であり、この重金属が溶出することによりイオン化され、硫化物の形成に寄与できるものである。この硫化水素生成阻害剤としては、例えば下水処理場で生じる余剰汚泥には重金属が含有されているため、この余剰汚泥を乾燥したものを利用することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】図1は、本発明が適用されたメタン発酵装置の実施の形態を示す構成図である。

【0025】図において、このメタン発酵装置1は、酸生成槽2と、この酸生成槽2と配管3およびポンプ4を介して接続されるpH調整槽5と、このpH調整槽5と配管6およびポンプ7を介して接続されるメタン発酵槽8と、このメタン発酵槽8と配管9を介して接続される処理済水槽10とを備えている。

【0026】酸生成槽2では、供給された硫酸根含有有

機性廃水から硫酸還元反応により硫化水素が生成される。つまり、硫酸還元反応は酸生成槽2でも後述するメタン発酵槽8と同様に硫酸還元菌が存在するので、硫酸還元反応は常に進行し、硫化水素が生成される。

【0027】pH調整槽5は、第1槽5aと第2槽5bとの二槽に分かれている。pH調整槽5の第1槽5aには、ポンプ11を介して硫化水素阻害剤としての乾燥汚泥を供給する乾燥汚泥ホッパー12と、NaOH注入ポンプ13を介してNaOHを供給するNaOHタンク14と、モータ15によって槽内の廃水を攪拌する攪拌機

16が設けられている。  
【0028】そして、pH調整槽5の第1槽5aでは、ポンプ3により酸生成槽2から供給されてくる硫化水素を含有した硫酸根含有有機性廃水に、乾燥汚泥ホッパー12から沈殿反応に用いる硫化水素生成阻害剤として乾燥汚泥をポンプ11を介して添加するとともに、この乾

T市下水処理場乾燥汚泥成分表

項目	乾燥汚泥
pH	7.7
含水率	44
全炭素 (%)	35.8
全窒素 (%)	5.25
全りん (%)	8.13
カリウム (mg/kg)	590
カルシウム (%)	4.77
銅 (mg/kg)	565
亜鉛 (mg/kg)	1040
鉛 (mg/kg)	21.1
マンガン (mg/kg)	1830
水銀 (mg/kg)	1.5
カドミウム (mg/kg)	3.68
砒素 (mg/kg)	19.9
全クロム (mg/kg)	23

また、pH調整槽5の第1槽5aでは、攪拌機16による攪拌で硫化水素と乾燥汚泥の混合がなされる過程で、NaOHタンク14に蓄えたNaOHをNaOH注入ポンプ13により注入してメタン発酵に最適な弱アルカリにpH調整することを行うと、乾燥汚泥の溶解に伴って硫酸根含有有機性廃水中に、乾燥汚泥成分に含まれる重金属イオンである銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )、亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ )、鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 等が混在されることになる。

【0031】これにより、その重金属イオンと廃水の硫黄 (S) とが反応して硫化物を形成し、この形成した硫化物が沈殿する。また、この硫化物が沈殿することによ

\* 乾燥汚泥が添加された廃水をモータ15によって駆動される攪拌機16により攪拌する。

【0029】ここで、乾燥汚泥とは、下水処理場より排出される汚泥を乾燥したものであり、今回使用したT市下水処理場の乾燥汚泥は、下記の表1の乾燥汚泥成分表に示すように、含水率45%程度に乾燥させたものである。また、硫化水素生成阻害剤とは、一般的には沈殿反応に用いる銅、亜鉛、鉛等の重金属であり、この重金属が溶出することによりイオン化され、硫化物の形成に寄与できるものである。この硫化水素生成阻害剤としては、例えば下水処理場で生じる余剰汚泥には重金属が含有されていることに着目して、この余剰汚泥を乾燥したものを利用することができる。

【0030】

【表1】

り生じた上澄み液は、硫化水素が除去された硫酸根含有有機性廃水となる。

【0032】なお、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  は廃水が酸性でも硫化物の沈殿を生じるが、 $\text{Zn}^{2+}$  は弱アルカリ性のとき硫化物の沈殿を生じる。そのため、乾燥汚泥を混合するpH調整槽5の第1槽5aにおいてメタン発酵に最適な弱アルカリにpH調整するのが、効果的である。

【0033】沈殿した硫化物は、汚泥と共に汚泥引抜ポンプ17によって引き抜かれて例えば脱水機等の外部へ放出される。他方、硫化水素が除去された上澄み液は、pH調整槽5の第2槽5bへオーバーフローにより排出される。

【0034】こうしてpH調整槽5の第1槽5aの上澄み液がその第2槽5bに流入し、再度pH調整された後、給液ポンプ7によりメタン発酵槽8へと給液される。

【0035】このように、硫化水素を含有した硫酸根含有有機性廃水は、pH調整槽5の第1槽5aで硫化物が沈殿除去された後、その第2槽5bで第1槽5aからの上澄み液を受け入れてメタン発酵槽8へと供給されることになるので、硫酸イオンを除去する精度が向上され、メタン発酵槽8には硫酸イオンが可及的に消失された硫酸根含有有機廃水を供給できることになる。

【0036】メタン発酵槽8には、メタン発酵によって発生するガスを蓄えるガスホルダ18と、このガスホルダ18に蓄えられたガスを燃料として熱せられた温水をメタン発酵槽8に循環供給する温水ボイラ19とが設けられている。

【0037】そして、このメタン発酵槽8では、硫化水素が含まれない廃水をメタン発酵に必要な各種細菌により分解する処理がなされ、この処理水は処理済水槽10に越流される。また、この処理水を得るためのメタン発酵によって発生するガスも硫化水素が含まれないため、ガスホルダ18へそのまま送られ、温水ボイラ19の燃料として再利用できる。

【0038】また、従来において主に肥料としての用途しかなかった下水処理場で生じる余剰汚泥を含水率45%程度に乾燥した乾燥汚泥を、硫酸イオン除去用に再利用するので、需要より供給過剰で焼却処分が多いという現状に好適であり、焼却処分コストの低減に貢献できる。

【0039】また、硫化水素は悪臭の原因となることから、従来においてメタン発酵槽の後段に必要とされていた脱硫塔が不要となり、イニシャルコスト及び脱硫剤のランニングコストがなしとなる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、メタン発酵槽の前段で、廃水中の硫酸イオンから生成され

る硫化水素を硫化物として沈殿除去するので、メタン発酵槽における硫化水素の生成を防止することが可能となる。

【0041】また、乾燥汚泥の再利用の用途としては肥料が主であったが、硫酸イオン除去用に再利用が可能になる。

【0042】また、硫化水素は悪臭の原因となることから、従来においてメタン発酵槽の後段に必要とされていた脱硫塔が不要となり、イニシャルコストの大幅な低減及び脱硫剤のランニングコストを無くすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る硫酸根含有有機廃水の処理方法が適用されたメタン発酵装置の一実施形態の工程概略図である。

【符号の説明】

- 1 メタン発酵装置
- 2 酸生成槽
- 3, 6, 9 配管
- 4 ポンプ
- 5 pH調整槽
- 5a pH調整槽の第1槽
- 5b pH調整槽の第2槽
- 7 給液ポンプ
- 8 メタン発酵槽
- 10 処理済水槽
- 11 ポンプ
- 12 乾燥汚泥ホッパー
- 13 NaOH注入ポンプ
- 14 NaOHタンク
- 15 モータ
- 16 攪拌機
- 17 汚泥引抜ポンプ
- 18 ガスホルダ
- 19 温水ボイラ

【図1】

